

METHOD FOR PICKLING STEEL SHEET CONTAINING CHROMIUM

Publication number: JP61276999 (A)

Publication date: 1986-12-06

Inventor(s): TANO KAZUHIRO; MURASE TORU; OKAZAKI TAKASHI;
UCHIMURA TETSUO +

Applicant(s): NIPPON STEEL CORP +

Classification:


- international: **C25F1/06; C25F1/00;** (IPC1-7): C25F1/06

- European:

Application number: JP19850115274 19850530

Priority number(s): JP19850115274 19850530

Also published as:

 JP63045480 (B)

 JP1494499 (C)

Abstract of JP 61276999 (A)

PURPOSE:To obtain a steel sheet having fine finished surfaces by short-time treatment by electrolytically pickling a steel sheet contg. Cr with a soln. prepd. by adding a fluorosilicate or a fluoroborate and a nitrate or a sulfate to an aqueous sulfuric acid soln. having a specified concn. **CONSTITUTION:**A steel sheet contg. Cr and having a stuck oxide film is electrolytically pickled with a pickling soln. prepd. by adding a fluorosilicate such as Na₂SiF₆ or a fluoroborate such as NaBF₄ and a nitrate such as NaNO₃ and/or a sulfate such as Na₂SO₄ to an aqueous sulfuric acid soln. having 20-400g/l concn. Thus, the steel sheet is economically pickled at an increased pickling rate without causing the excessive pickling of the base.

~~~~~  
Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-276999

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和61年(1986)12月6日

C 25 F 1/06

7128-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑬発明の名称 Cr含有鋼板の酸洗法

⑭特 願 昭60-115274

⑮出 願 昭60(1985)5月30日

⑯発明者 田野 和 広 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内  
 ⑯発明者 村 瀬 徹 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内  
 ⑯発明者 岡 崎 隆 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内  
 ⑯発明者 内 村 鉄 男 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内  
 ⑰出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
 ⑱代 理 人 弁理士 吉 島 寧

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

Cr含有鋼板の酸洗法

## 2. 特許請求の範囲

酸化膜が付着したCr含有鋼板を20~400g/lの硫酸水溶液中に硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩、フルオロホウ酸塩の1種又は2種以上を混合した酸洗溶液に電解酸洗することを特徴とするCr含有鋼板の酸洗法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、Cr含有低合金鋼板及びオーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、ステンレス鋼板の如きCr含有鋼板の酸洗方法に関するものである。

〔従来技術〕

熱間圧延および熱延板焼鈍などの熱履歴を受けたCr低合金鋼板あるいは更に冷間圧延後、焼鈍したCr合金鋼板の表面に生成した酸化膜は、仕上製品表面の平滑さを害し、また絞り加工時のダ

イスの寿命を縮めるなど多くの問題があるので完全に取り除く必要上「鉄鋼便覧 昭和37年4月5日、丸善KK、第1258頁、表15.3」に記載された硝酸と弗酸、硫酸と弗酸とクロム酸、硫酸と硝酸と弗酸等のように各種の酸洗液、更には特開昭56-81688号公報の発明に使用されている硫酸溶液、更には硫酸第2鉄と硫酸の混合溶液などのように、各種の酸洗溶液が使用されている。

〔発明の解決しようとする問題点〕

これらの酸洗液は浸漬法で酸洗が効果的に行われしめるものであるが、更に短時間に酸洗を完了しようとするれば、電解法を採用しなければならない。しかしながら、上記のような酸洗溶液を使用すると比較的短時間で酸化膜を除去して仕上表面はかなり美麗であるが、溶液性能の劣化が著しく早く、酸洗コストが高くなる欠点があった。特に硝酸、弗酸主要配合の酸洗溶液は、長い酸洗浸漬時間においては、鋼板仕上げ表面が著しく劣化する傾向がある。

この他の酸化膜除去法としては、硫酸ソーダの如き中性塩水溶液中で電解する方法が使用されるが鋼板地鉄の溶解が少なく、肉眼的には仕上げ表面は良いが、微細な酸化膜が残存される傾向があったり、Cr欠乏層を残留して耐食性を劣化する問題があるので、長時間処理の必要がある。

また、ソルト処理として苛性ソーダ、苛性カリ、硝酸ソーダの混合溶融塩忠に酸化膜を処理し、次いで硝酸水溶液中で電解する方法があるが、コスト高の問題がある。

本発明は、上記した従来法の酸洗技術の欠点を解決したもので仕上表面の美麗な鋼板が短時間電解処理法で得られるCr含有鋼板の酸洗法を提供することを目的としたものである。

#### 〔問題点の解決手段〕

本発明は、酸化膜に付着したCr含有鋼板を20～400g/lの硫酸水溶液中に硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩、フルオロホウ酸塩の1種又は2種以上を混合した酸洗溶液で電解処理することによってCr含有鋼板の酸洗法を解決した。

- 3 -

が、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム等あらゆる硝酸塩で効果が認められる。

硫酸ナトリウムに代表される硫酸塩は電解酸洗に於ける過酸洗を抑制する効果がある。その効果は比較的Cr含有率の低いCr合金鋼に於いて顕著である。

フルオロケイ酸ソーダ、フルオロケイ酸カリウムの如きフルオロケイ酸塩やフルオロホウ酸ソーダ、フルオロホウ酸アンモニウムの如きフルオロホウ酸塩は、酸化膜の除去速度を大巾に向上させる。

上記の如き種々の添加剤は対象となる鋼種、工程によって自ずと決まってくる酸化膜の厚みによって使い分けるべきであるが、原則的にCr含有率が高い程、製造工程内で曝される温度が高く長い程添加剤の数、濃度は大きくなる。

本発明に於ける電解酸洗法の極性は、普通は鋼板を陽極に配して行うが、鋼種目的によっては先ず陰極酸洗を短時間行い、引続き陽極酸洗を配す等その選択は自由である。また、酸化膜が極端に

#### 〔作用〕

以下、本発明の詳細を説明する。

熱間圧延及び熱延板焼鈍の熱履歴を受けたり、冷間圧延後焼鈍されたCr低含有鋼板あるいはステンレス鋼板の如きCr含有鋼板、即ち鋼板の表面に種々の実用特性を害する膜の厚い酸化膜を付着した鋼板を20～400g/lの硫酸水溶液中に酸洗速度向上剤の硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩及びフルオロホウ酸塩の1種又は2種以上を選択的に混合した酸洗溶液中で電解酸洗する。

本発明に於いて主剤として使用する硫酸は酸化膜の溶解作用、通電性向上のために添加するものであるが、本発明に於いて使用する他の溶剤と共存する場合、20g/l未満の濃度では酸洗効率の著しく悪く400g/l超の濃度では過酸洗となり表面外観を害する。従って、本発明に於いて硫酸は20～400g/lで使用する。また、選択的に混合される硝酸塩は酸化膜の除去速度を向上させるが、素地の過酸洗を抑制する効果がある。硝酸塩として硝酸ナトリウムが最も一般的である

- 4 -

厚い場合や極めて短時間に除去を完了させようとする場合、酸洗前のスキンプラス処理、繰り返し曲げ処理あるいはショットブラスティングの如き機械的処理が酸化膜除去を容易にする。

#### 〔実施例〕

次に本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

430系、410系、409系のステンレス鋼板及び7%Cr鋼板の冷延板を連続焼鈍ラインで焼鈍し第1表に示す酸洗条件で酸化膜の除去を行った。第1表に示したように本発明の条件で酸洗したCr含有鋼板はいずれも外観、接触抵抗、耐食性とも長時間外観を要した従来法に匹敵する性能を示す。

第 1 表 本発明実施例 その1

| 実験<br>No. | 対象  | 原板      | 洗 液                            |       | 組 成                         | 温度<br>℃ | 電流密度<br>A/dm <sup>2</sup> | 電解時間<br>sec |
|-----------|-----|---------|--------------------------------|-------|-----------------------------|---------|---------------------------|-------------|
|           |     |         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 酸     |                             |         |                           |             |
| 1         | 発明外 | A       | 250                            | —     | —                           | 80      | 30                        | 陽 10        |
| 2         | 発明法 | A       | 100                            | —     | 10                          | 70      | 30                        | " 7         |
| 3         | "   | C       | 100                            | —     | 10                          | 70      | 30                        | " 6         |
| 4         | "   | A       | 100                            | 100   | 10                          | 50      | 30                        | " 6         |
| 5         | "   | B       | 100                            | 100   | 10                          | 50      | 25                        | " 5         |
| 6         | "   | C       | 100                            | 100   | 10                          | 60      | 30                        | " 3         |
| 7         | "   | A       | 100                            | 100   | 100                         | 80      | 30                        | " 5         |
| 8         | "   | A       | 100                            | —     | —                           | 70      | 30                        | " 5         |
| 9         | "   | D       | 60                             | 100   | 150                         | 80      | 40                        | " 7         |
| 10        | "   | A       | 40                             | 100   | 150                         | 80      | 40                        | " 10        |
| 11        | "   | A       | 300                            | 100   | 10                          | 60      | 30                        | " 5         |
| 12        | "   | B       | 300                            | 100   | 10                          | 60      | 30                        | " 5         |
| 13        | "   | C       | 300                            | 100   | 10                          | 60      | 30                        | " 5         |
| 14        | 発明外 | A       | 500                            | 200   | 10                          | 50      | 30                        | " 5         |
| 15        | 発明法 | A       | 100                            | 100   | —                           | 60      | 30                        | " 5         |
| 16        | "   | B       | 100                            | 100   | —                           | 60      | 30                        | " 5         |
| 17        | "   | C       | 100                            | 100   | —                           | 60      | 30                        | " 5         |
| 18        | "   | 特に酸化膜厚い | 100                            | 100   | 10                          | 70      | 40                        | " 5         |
| 19        | "   | A       | 100                            | 100   | 10                          | 70      | 40                        | " 5         |
| 20        | "   | 同上      | 100                            | 100   | 10                          | 70      | 40                        | " 5         |
| 21        | "   | A       | 100                            | 100   | 10                          | 80      | 40                        | 陰 1→陽 4     |
| 22        | 発明外 | C       | 10                             | 200   | 10                          | 80      | 40                        | 陽 5         |
| 23        | 比較法 | A       | 溶 鹼                            | 塩 浸 漬 | → HNO <sub>3</sub> 電解 (従来法) | —       | —                         | 合計 50秒処理    |
| 24        | "   | B       | "                              | "     | "                           | —       | —                         | 合計 40秒処理    |
| 25        | "   | C       | "                              | "     | "                           | —       | —                         | 合計 40秒処理    |
| 26        | "   | A       | 中性 塩 電 解 法                     | →     | 硝酸浸漬 (従来法)                  | —       | —                         | 合計 70秒処理    |
| 27        | "   | B       | "                              | "     | "                           | —       | —                         | 合計 60秒処理    |
| 27        | "   | C       | "                              | "     | "                           | —       | —                         | 合計 60秒処理    |

A: 430系  
 B: 410系  
 C: 408系  
 D: 7% Cr鋼  
 (いずれも板厚1.0mm/■  
 焼鈍材)

陰: 陰極電解  
 陽: 陽極電解

第 1 表 本発明実施例 その1 (つづき)

| 実験<br>No. | 外 観 |       | 接触抵抗<br>mΩ | 耐食性 * | 備考                            |
|-----------|-----|-------|------------|-------|-------------------------------|
|           | 目視  | GDS * |            |       |                               |
| 1         | ×   | 8     | 150        | ×     |                               |
| 2         | ○   | 2     | 1.5        | ○     |                               |
| 3         | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                               |
| 4         | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                               |
| 5         | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 6         | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 7         | ◎   | 1     | 1.1        | ◎     |                               |
| 8         | ○   | 3     | 3.2        | ○     |                               |
| 9         | ○   | 3     | 3.1        | ○     |                               |
| 10        | ○   | 2     | 3.1        | ◎     |                               |
| 11        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                               |
| 12        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                               |
| 13        | ◎   | 1     | 0.3        | ◎     |                               |
| 14        | 過酸洗 | 1     | 0.9        | ◎     |                               |
| 15        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 16        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 17        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                               |
| 18        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     | 0.5%スキンプス後酸洗<br>ショットブラスト処理後酸洗 |
| 19        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 20        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                               |
| 21        | △   | 5     | 51         | △     |                               |
| 22        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                               |
| 23        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 24        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 25        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 26        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |
| 27        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                               |

\* グロー放電による酸化膜  
測定

1 ↔ 10  
酸化膜完全除去 非酸洗の状態

\* JIS Z-2371に準拠した  
SST 96hrs

◎ ↔ ×  
良 不良

- 8 -

## 実施例 2

また、本発明は熱延板の如き酸化膜の極めて厚いC r合金鋼板の酸化膜除去にも効果的であり、本法単独あるいは従来の浸漬酸洗法との組合せが有効である。第2表に酸化膜除去例を示す。

第 2 表 本発明実施例 その2

| No. | 基板<br>(熱圧板) | 酸 洗 液 組 成 g/l                  |                   |                                 |                                  |                   | 温度<br>℃ | 電流密度<br>A/dm <sup>2</sup> | 電解時間<br>sec | 酸化膜*<br>除去率<br>% | 備考  |
|-----|-------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------|---------------------------|-------------|------------------|-----|
|     |             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaNO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> | NaBF <sub>4</sub> |         |                           |             |                  |     |
| i   | A           | 250                            | 150               | 50                              | 15                               | —                 | 80      | 50                        | 15          | 80               |     |
| ii  | B           | 200                            | 150               | 50                              | —                                | 10                | 80      | 50                        | 15          | 90               |     |
| iii | C           | 200                            | 150               | 50                              | 15                               | —                 | 80      | 50                        | 15          | 90               |     |
| iv  | D           | 300                            | —                 | —                               | —                                | —                 | 90      | —                         | 90秒浸漬       | 100              | 比較例 |
| v   | E           | 250                            | 100               | 50                              | 10                               | —                 | 80      | 60                        | 20          | 100              |     |

A: 430系

B: 410系

C: 409系

\*EISによる測定

## 実施例 3

また、本発明は熱延終了後800～1000℃で1分間程度の熱延板焼鈍を受けたCr含有鋼板の酸化膜除去にも効果的であり、本法単独あるいは従来 of 浸漬酸洗との組合せが有効である。第3表に酸化膜除去例を示す。

第 3 表 本発明実施例 その3

| No. | 原板<br>(無延焼純板) | 酸 洗 液 組 成 g/l                  |                   |                                 |                                  |                   | 温度<br>℃ | 電流密度<br>A/d m <sup>2</sup> | 電解時間<br>sec | 酸化膜<br>除去率(*)<br>% | 備考  |
|-----|---------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------|----------------------------|-------------|--------------------|-----|
|     |               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaNO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> | NaBF <sub>4</sub> |         |                            |             |                    |     |
| I   | A             | 250                            | 150               | 50                              | 15                               | —                 | 80      | 50                         | 15          | 70                 |     |
| II  | B             | 200                            | 150               | 50                              | —                                | 10                | 80      | 50                         | 15          | 80                 |     |
| III | C             | 200                            | 150               | 50                              | 15                               | —                 | 80      | 50                         | 15          | 85                 |     |
| IV  | D             | 300                            | —                 | —                               | —                                | —                 | 90      | —                          | 120秒浸漬      | 100                | 比較例 |
| V   | E             | 250                            | 100               | 50                              | 10                               | —                 | 80      | 60                         | 20          | 90                 |     |

(\*) 田島による測定

A : 430系

B : 410系

C : 400系



## 〔発明の効果〕

以上、示したように本発明はC r含有鋼板の高速大量生産によるコストダウンに適合する迅速酸化膜除去法を提供するものであり、経済性、対公害性にも優れた工業的価値の優れた極めて高いものである。

## 手続補正書

昭和60年8月3日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第115274号

## 2. 発明の名称

C r含有鋼板の酸洗法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町2-6-3

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

代表者 武田 豊

## 4. 代理人

〒105 丸 (503) 4877

住所 東京都港区西新橋1-12-1 第1森ビル8階

吉 島 特 許 事 務 所

氏名 弁理士 (6496) 吉 島 寧

## 5. 補正命令の日付

自発

## 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲、発明の詳細な説明の欄

特許出願人 新日本製鐵株式会社  
代 理 人 弁理士 吉 島 寧

- 13 -

## 7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を下記のように補正する。

「酸化膜が付着したC r含有鋼板を20～400 g / l の硫酸水溶液中に硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩、フルオロホウ酸塩の1種又は2種以上を混合した酸洗溶液で電解酸洗することを特徴とするC r含有鋼板の酸洗法。」

(2) 明細書第7頁、8頁の第1表を別紙のように補正する。

第 1 表 本発明実施例 その1

| 実験<br>No. | 対象  | 基板         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 酸洗           | 液組                          | 成 | Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> | NaBF <sub>4</sub> | 温度<br>℃ | 電流密度<br>A/dm <sup>2</sup> | 電解時間<br>sec |
|-----------|-----|------------|--------------------------------|--------------|-----------------------------|---|----------------------------------|-------------------|---------|---------------------------|-------------|
| 1         | 発明外 | A          | 250                            | —            | —                           | — | —                                | —                 | 80      | 30                        | 陽 10        |
| 2         | 発明法 | A          | 100                            | —            | —                           | — | 10                               | —                 | 70      | 30                        | " 7         |
| 3         | "   | C          | 100                            | —            | —                           | — | 10                               | —                 | 70      | 30                        | " 6         |
| 4         | "   | A          | 100                            | 100          | —                           | — | 10                               | —                 | 50      | 30                        | " 6         |
| 5         | "   | B          | 100                            | 100          | —                           | — | 10                               | —                 | 50      | 25                        | " 5         |
| 6         | "   | C          | 100                            | 100          | —                           | — | 10                               | —                 | 60      | 30                        | " 3         |
| 7         | "   | A          | 100                            | 100          | 100                         | — | 10                               | —                 | 60      | 30                        | " 5         |
| 8         | "   | A          | 100                            | —            | —                           | — | —                                | 10                | 70      | 30                        | " 5         |
| 9         | "   | D          | 60                             | 100          | 150                         | — | 10                               | —                 | 80      | 40                        | " 7         |
| 10        | "   | A          | 40                             | 100          | 150                         | — | 10                               | —                 | 80      | 40                        | " 10        |
| 11        | "   | A          | 300                            | 100          | 100                         | — | 10                               | —                 | 60      | 30                        | " 5         |
| 12        | "   | B          | 300                            | 100          | 100                         | — | 10                               | —                 | 60      | 30                        | " 5         |
| 13        | "   | C          | 300                            | 100          | 100                         | — | 10                               | —                 | 60      | 30                        | " 5         |
| 14        | "   | A          | 500                            | 200          | 200                         | — | 10                               | —                 | 50      | 30                        | " 5         |
| 15        | 発明法 | A          | 100                            | 100          | 100                         | — | —                                | 10                | 60      | 30                        | " 5         |
| 16        | "   | B          | 100                            | 100          | 100                         | — | —                                | 10                | 60      | 30                        | " 5         |
| 17        | "   | C          | 100                            | 100          | 100                         | — | —                                | 10                | 60      | 30                        | " 5         |
| 18        | "   | A(特に酸化膜厚い) | 100                            | 100          | 100                         | — | 10                               | —                 | 70      | 40                        | " 5         |
| 19        | "   | 同上         | 100                            | 100          | 100                         | — | 10                               | —                 | 70      | 40                        | " 5         |
| 20        | "   | A          | 100                            | 100          | 100                         | — | 10                               | —                 | 70      | 20                        | 陰 1→陽 4     |
| 21        | 発明外 | C          | 10                             | 200          | 200                         | — | 10                               | —                 | 80      | 40                        | 陽 5         |
| 22        | 比較法 | A          | 溶解                             | 塩浸漬          | → HNO <sub>3</sub> 電解 (従来法) | — | —                                | —                 | —       | —                         | 合計 50秒処理    |
| 23        | "   | B          | "                              | "            | → " "                       | — | —                                | —                 | —       | —                         | 合計 40秒処理    |
| 24        | "   | C          | "                              | "            | → " "                       | — | —                                | —                 | —       | —                         | 合計 40秒処理    |
| 25        | "   | A          | 中性塩電解法                         | → 硝酸浸漬 (従来法) | → " "                       | — | —                                | —                 | —       | —                         | 合計 70秒処理    |
| 26        | "   | B          | "                              | "            | → " "                       | — | —                                | —                 | —       | —                         | 合計 60秒処理    |
| 27        | "   | C          | "                              | "            | → " "                       | — | —                                | —                 | —       | —                         | 合計 60秒処理    |

陰：陰極電解  
陽：陽極電解A：430系  
B：410系  
C：409系  
D：7% Cr鋼  
(いずれも板厚1.0mm/■  
焼鈍材)

第 1 表 本発明実施例 その1 (つづき)

| 実験<br>No. | 外 観 |       | 接触抵抗<br>mΩ | 耐食性 * | 備考 |
|-----------|-----|-------|------------|-------|----|
|           | 目視  | GDS * |            |       |    |
| 1         | ×   | 8     | 150        | ×     |    |
| 2         | ○   | 2     | 1.5        | ○     |    |
| 3         | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 4         | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 5         | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 6         | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 7         | ◎   | 1     | 1.1        | ◎     |    |
| 8         | ○   | 3     | 3.2        | ○     |    |
| 9         | ○   | 3     | 3.1        | ○     |    |
| 10        | ○   | 2     | 3.1        | ◎     |    |
| 11        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 12        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 13        | ◎   | 1     | 0.3        | ◎     |    |
| 14        | 過酸洗 | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 15        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 16        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 17        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 18        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 19        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 20        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 21        | △   | 5     | 51         | △     |    |
| 22        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |    |
| 23        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 24        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 25        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 26        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |
| 27        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |    |

\* グロー放電による酸化膜  
測定1 ↔ 10  
酸化膜 非酸洗の  
完全除去 状態\* JIS Z-2371に準拠した  
SST 96Hrs◎ ↔ ×  
良 不良0.5%スキンプス後酸洗  
ショットブラスト処理後酸洗

## 手続補正書

## 7. 補正の内容

昭和61年<sup>3</sup>月 7 日

明細書を別紙のように訂正する。

第1図 (a) (b) (c) を別紙のように  
追加する。

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第115274号

## 2. 発明の名称

Cr含有鋼板の酸洗法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町2-6-3

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

代表者 武田 豊

## 4. 代理人

〒105 TEL (503) 4877

住所 東京都港区西新橋1-12-1 第1森ビル8階

吉 島 特 許 事 務 所

氏名 井理士 (6496)

吉島 寧

## 5. 補正命令の日付

自発

## 6. 補正の対象

明細書の全文及び図面

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

C r 含有鋼板の酸洗法

## 2. 特許請求の範囲

酸化膜が付着したC r 含有鋼板を20～400 g/lの硫酸水溶液にフルオロケイ酸塩、若しくはフルオロホウ酸塩を添加し、更に硝酸塩、硫酸塩の1種又は2種混合した酸洗溶液で電解酸洗することを特徴とするC r 含有鋼板の酸洗法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、C r 含有低合金鋼板及びオーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、ステンレス鋼板の如きC r 含有鋼板の酸洗方法に関するものである。

〔従来技術〕

熱間圧延および熱延板焼鈍などの熱履歴を受けたC r 低合金鋼板あるいは更に冷間圧延後、焼鈍したC r 合金鋼板の表面に生成した酸化膜は、仕上製品表面の平滑さを害し、また絞り加工時のダ

イスの寿命を縮めるなど多くの問題があるので完全に取り除く必要上「鉄鋼便覧 昭和37年4月5日、丸善KK、第1258頁、表15.3」に記載された硝酸と弗酸、硫酸と弗酸とクロム酸、硫酸と硝酸と弗酸等のように各種の酸洗液、更には特開昭56-81688号公報の発明に使用されている硫酸溶液、更には硫酸第2鉄と硫酸の混合溶液などのように、各種の酸洗溶液が使用されている。

〔発明の解決しようとする問題点〕

これらの酸洗液は浸漬法で酸洗が効果的に行われしめるものであるが、更に短時間に酸洗を完了しようとするれば、電解法を採用しなければならない。しかしながら、上記のような酸洗溶液を使用すると比較的短時間で酸化膜を除去して仕上表面はかなり美麗であるが、溶液性能の劣化が著しく早く、酸洗コストが高くなる欠点があった。特に硝酸、弗酸主要配合の酸洗溶液は、長い酸洗浸漬時間においては、鋼板仕上げ表面が著しく劣化する傾向がある。

- 1 -

その他の酸化膜除去法としては、硫酸ソーダの如き中性塩水溶液中で電解する方法が使用されるが鋼板地鉄の溶解が少なく、肉眼的には仕上げ表面は良いが、微細な酸化膜が残存される傾向があったり、C r 欠乏層を残留して耐食性を劣化する問題があるので、長時間処理の必要がある。

また、ソルト処理として苛性ソーダ、苛性カリ、硝酸ソーダの混合溶融塩忠に酸化膜を処理し、次いで硝酸水溶液中で電解する方法があるが、コスト高の問題がある。

本発明は、上記した従来法の酸洗技術の欠点を解決したもので仕上表面の美麗な鋼板が短時間電解処理法で得られるC r 含有鋼板の酸洗法を提供することを目的としたものである。

〔問題点の解決手段〕

本発明は、酸化膜に付着したC r 含有鋼板を20～400 g/lの硫酸水溶液にフルオロケイ酸塩、若しくはフルオロホウ酸塩を添加し、更に硝酸塩、硫酸塩の1種又は2種を混合した酸洗溶液で電解処理することによってC r 含有鋼板の酸

- 2 -

洗法を解決した。

〔作用〕

以下、本発明の詳細を説明する。

熱間圧延及び熱延板焼鈍の熱履歴を受けたり、冷間圧延後焼鈍されたC r 低含有鋼板あるいはステンレス鋼板の如きC r 含有鋼板、即ち鋼板の表面に種々の実用特性を害する膜の厚い酸化膜を付着した鋼板を20～400 g/lの硫酸水溶液中に酸洗速度向上剤として必須的にフルオロケイ酸塩若しくはフルオロホウ酸塩を添加し、更に、硝酸塩、硫酸塩の1種又は2種を選択的に混合した酸洗溶液中で電解酸洗する。

本発明に於いて主剤として使用する硫酸は酸化膜の溶解作用、通電性向上のために添加するものであるが、本発明に於いて使用する他の溶剤と共存する場合、20 g/l未満の濃度では酸洗効率の著しく悪く400 g/l超の濃度では過酸洗となり表面外観を害する。従って、本発明に於いて硫酸は20～400 g/lで使用する。

硫酸水溶液中に必須的に添加されるフルオロケ

- 3 -

—671—

- 4 -

イ酸ソーダ、フルオロケイ酸カリウムの如きフルオロケイ酸塩やフルオロホウ酸ソーダ、フルオロホウ酸アンモニウムの如きフルオロホウ酸塩は、酸化膜の除去速度を大巾に向上させる。

第1図(a)～(c)は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  -  $\text{NaNO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 系酸洗液における $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ の酸化膜除去効果を示す。

(条件)

(1) 溶液

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 100 g / ℓ

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 各種

$\text{NaNO}_3$ : 100 g / ℓ

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 100 g / ℓ

(2) 温度: 60℃

(3) 時間: 1～10 sec

(4) 電流密度: 60 A / dm<sup>2</sup>

酸洗に供される原板は、

(1.3 Cr 酸化膜 0.1 μ)

(1.3 Cr 酸化膜 0.2 μ)

(1.8 Cr 酸化膜 0.1 μ)

であった。

酸洗に供される原板の特性(成分、酸化膜厚みなど)によって、効果の現われる程度に差があるが0.5 g / ℓ以上の添加で、酸洗速度の大巾向上が明白である。

また、選択的に混合される硝酸塩は酸化膜の除去速度を向上させるが、素地の過酸洗を抑制する効果がある。硝酸塩として硝酸ナトリウムが最も一般的であるが、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム等あらゆる硝酸塩で効果が認められる。

硫酸ナトリウムに代表される硫酸塩は電解酸洗に於ける過酸洗を抑制する効果がある。その効果は比較的Cr含有率の低いCr合金鋼に於いて顕著である。

上記の如き種々の添加剤は対象となる鋼種、工程によって自ずと決まってくる酸化膜の厚みによって使い分けるべきであるが、原則的にCr含有率が高い程、製造工程内で曝される温度が高く長い程添加剤の数、濃度は大きくなる。

本発明に於ける電解酸洗法の極性は、普通は鋼

- 5 -

板を陽極に配して行うが、鋼種目的によっては先ず陰極酸洗を短時間行い、引続き陽極酸洗を配す等その選択は自由である。また、酸化膜が極端に厚い場合や極めて短時間に除去を完了させようとする場合、酸洗前のスキンプラス処理、繰り返し曲げ処理あるいはショットブラスティングの如き機械的処理が酸化膜除去を容易にする。

〔実施例〕

次に本発明の実施例を説明する。

実施例1

430系、410系、409系のステンレス鋼板及び7%Cr鋼板の冷延板を連続焼鈍ラインで焼鈍し第1表に示す酸洗条件で酸化膜の除去を行った。第1表に示したように本発明の条件で酸洗したCr含有鋼板はいずれも外観、接触抵抗、耐食性とも長時間外観を要した従来法に匹敵する性能を示す。

- 6 -

第 1 表 本発明実施例 その1

| 実験<br>No. | 対象  | 基板          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 酸 洗          | 液 組                         | 成 成 | 温度<br>℃ | 電流密度<br>A/dm <sup>2</sup> | 電解時間<br>sec |
|-----------|-----|-------------|--------------------------------|--------------|-----------------------------|-----|---------|---------------------------|-------------|
| 1         | 発明外 | A           | 250                            | —            | —                           | —   | 80      | 30                        | 陽 10        |
| 2         | 発明法 | A           | 100                            | —            | —                           | 10  | 70      | 30                        | " 7         |
| 3         | "   | C           | 100                            | —            | —                           | 10  | 70      | 30                        | " 6         |
| 4         | "   | A           | 100                            | 100          | —                           | 10  | 50      | 30                        | " 6         |
| 5         | "   | B           | 100                            | 100          | —                           | 10  | 50      | 25                        | " 5         |
| 6         | "   | C           | 100                            | 100          | —                           | 10  | 60      | 30                        | " 3         |
| 7         | "   | A           | 100                            | 100          | 100                         | 10  | 60      | 30                        | " 5         |
| 8         | "   | A           | 100                            | —            | —                           | —   | 70      | 30                        | " 5         |
| 9         | "   | D           | 60                             | 100          | 150                         | 10  | 80      | 40                        | " 7         |
| 10        | "   | A           | 40                             | 100          | 150                         | 10  | 80      | 40                        | " 10        |
| 11        | "   | A           | 300                            | 100          | 100                         | 10  | 60      | 30                        | " 5         |
| 12        | "   | B           | 300                            | 100          | 100                         | 10  | 60      | 30                        | " 5         |
| 13        | "   | C           | 300                            | 100          | 100                         | 10  | 60      | 30                        | " 5         |
| 14        | 発明外 | A           | 500                            | 200          | 200                         | 10  | 50      | 30                        | " 5         |
| 15        | 発明法 | A           | 100                            | 100          | 100                         | —   | 60      | 30                        | " 5         |
| 16        | "   | B           | 100                            | 100          | 100                         | 10  | 60      | 30                        | " 5         |
| 17        | "   | C           | 100                            | 100          | 100                         | 10  | 60      | 30                        | " 5         |
| 18        | "   | A (特に酸化膜厚い) | 100                            | 100          | 100                         | 10  | 70      | 40                        | " 5         |
| 19        | "   | 同上          | 100                            | 100          | 100                         | 10  | 70      | 40                        | " 5         |
| 20        | "   | A           | 100                            | 100          | 100                         | 10  | 70      | 20                        | 陰 1→陽 4     |
| 21        | 発明外 | C           | 10                             | 200          | 200                         | 10  | 80      | 40                        | 陽 5         |
| 22        | 比較法 | A           | 溶解                             | 塩 浸 漬        | → HNO <sub>3</sub> 電解 (従来法) | —   | —       | —                         | 合計 50秒処理    |
| 23        | "   | B           | "                              | "            | → "                         | —   | —       | —                         | 合計 40秒処理    |
| 24        | "   | C           | "                              | "            | → "                         | —   | —       | —                         | 合計 40秒処理    |
| 25        | "   | A           | 中性塩電解法                         | → 硝酸浸漬 (従来法) | →                           | —   | —       | —                         | 合計 70秒処理    |
| 26        | "   | B           | "                              | "            | →                           | —   | —       | —                         | 合計 60秒処理    |
| 27        | "   | C           | "                              | "            | →                           | —   | —       | —                         | 合計 60秒処理    |

A: 430系  
 B: 410系  
 C: 409系  
 D: 7% Cr鋼  
 (いずれも板厚1.0mm/■  
 焼純材)

陰: 陰極電解  
 陽: 陽極電解

第 1 表 本発明実施例 その1 (つづき)

| 実験<br>No. | 外 観 |       | 接触抵抗<br>mΩ | 耐食性 * | 備考                             |
|-----------|-----|-------|------------|-------|--------------------------------|
|           | 目視  | GDS * |            |       |                                |
| 1         | ×   | 8     | 150        | ×     |                                |
| 2         | ○   | 2     | 1.5        | ○     |                                |
| 3         | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                                |
| 4         | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                                |
| 5         | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 6         | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 7         | ◎   | 1     | 1.1        | ◎     |                                |
| 8         | ○   | 3     | 3.2        | ○     |                                |
| 9         | ○   | 3     | 3.1        | ○     |                                |
| 10        | ○   | 2     | 3.1        | ◎     |                                |
| 11        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                                |
| 12        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                                |
| 13        | ◎   | 1     | 0.3        | ◎     |                                |
| 14        | 過酸洗 | 1     | 0.9        | ◎     |                                |
| 15        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 16        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 17        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     | 0.5% スキンパス後酸洗<br>ショットブラスト処理後酸洗 |
| 18        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                                |
| 19        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 20        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                                |
| 21        | △   | 5     | 51         | △     |                                |
| 22        | ◎   | 1     | 0.9        | ◎     |                                |
| 23        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 24        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 25        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 26        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |
| 27        | ◎   | 1     | 1.0        | ◎     |                                |

\* グロー放電による酸化膜  
測定1 ↔ 10  
酸化膜 非酸洗の  
完全除去 状態\* JIS Z-2371に準拠した  
SST 96hrs◎ ↔ ×  
良 不良

- 9 -

## 実施例 2

また、本発明は熱延板の如き酸化膜の極めて厚いCp合金鋼板の酸化膜除去にも効果的であり、本法単独あるいは従来の浸漬酸洗法との組合せが有効である。第2表に酸化膜除去例を示す。

第 2 表 本発明実施例 その2

| No. | 基板<br>(熱圧板) | 酸 洗 液 組 成 g/ℓ                  |                   |                                 |                                  |                   | 温度<br>℃ | 電流密度<br>A/dm <sup>2</sup> | 電解時間<br>sec | 酸化膜*<br>除去率<br>% | 備考  |
|-----|-------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------|---------------------------|-------------|------------------|-----|
|     |             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaNO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> | NaBF <sub>4</sub> |         |                           |             |                  |     |
| i   | A           | 250                            | 150               | 50                              | 15                               | —                 | 80      | 50                        | 15          | 80               |     |
| ii  | B           | 200                            | 150               | 50                              | —                                | 10                | 80      | 50                        | 15          | 90               |     |
| iii | C           | 200                            | 150               | 50                              | 15                               | —                 | 80      | 50                        | 15          | 90               |     |
| iv  | D           | 300                            | —                 | —                               | —                                | —                 | 90      | —                         | 90秒浸漬       | 100              | 比較例 |
| v   | E           | 250                            | 100               | 50                              | 10                               | —                 | 80      | 60                        | 20          | 100              |     |

\*JISによる測定

A: 430系

B: 410系

C: 400系



## 実施例 3

また、本発明は熱延終了後800～1000℃で1分間程度の熱延板焼鈍を受けたCr含有鋼板の酸化膜除去にも効果的であり、本法単独あるいは従来の浸漬酸洗との組合せが有効である。第3表に酸化膜除去例を示す。

第 3 表 本発明実施例 その3

| No. | 基板<br>(熱延銅板) | 酸 洗 液 組 成 g/ℓ                  |                   |                                 |                                  |                   | 温度<br>℃ | 電流密度<br>A/dm <sup>2</sup> | 電解時間<br>sec | 酸化膜<br>除去率(*)<br>% | 備考  |
|-----|--------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------|---------------------------|-------------|--------------------|-----|
|     |              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaNO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> | NaBF <sub>4</sub> |         |                           |             |                    |     |
| I   | A            | 250                            | 150               | 50                              | 15                               | —                 | 80      | 50                        | 15          | 70                 |     |
| II  | B            | 200                            | 150               | 50                              | —                                | 10                | 80      | 50                        | 15          | 80                 |     |
| III | C            | 200                            | 150               | 50                              | 15                               | —                 | 80      | 50                        | 15          | 85                 |     |
| IV  | D            | 300                            | —                 | —                               | —                                | —                 | 90      | —                         | 120秒浸漬      | 100                | 比較例 |
| V   | E            | 250                            | 100               | 50                              | 10                               | —                 | 80      | 60                        | 20          | 90                 |     |

(\*) ③Sによる測定

A: 430系

B: 410系

C: 400系

## 〔発明の効果〕

以上、示したように本発明はCr含有鋼板の高速大量生産によるコストダウンに適合する迅速酸化膜除去法を提供するものであり、経済性、対公害性にも優れた工業的価値の優れた極めて高いものである。

## 4. 図面の簡単な説明

(a)(b)(c)  
第1図は本発明の1実施例である $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 系酸洗液中での $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ の酸洗速度向上効果を示すものである。

特許出願人 新日本製鐵株式会社  
代理人 弁理士 吉島 寧



第 1 図

